

10

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-078001

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl. C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 7/14

(21)Application number : 07-309310

(71)Applicant : BASF CORP

(22)Date of filing : 28.11.1995

(72)Inventor : WILLIAMS CHARLES F

(30)Priority

Priority number : 94 345087 Priority date : 28.11.1994 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF FLOWABLE POWDER SLURRY COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a flowable powder slurry coating composition exhibiting smooth flowability and capable of reducing the bubbles of the powder slurry composition so as to be suitable for its use on automobiles, etc., by forming a powder slurry coating composition and adding a specific compound to the composition in an amount sufficient of maintaining a specific pH.

**SOLUTION:** This method for producing a flowable powder slurry coating composition comprises e.g. reducing the average particle size of a powder coating to 3-5 $\mu$ m, reducing the maximum particle size of powder coating to 10 $\mu$ m, forming a powder slurry coating composition, and subsequently adding an acidic functional group-having and water-soluble compound (e.g. acetic acid, lactic acid, or a thickener, dispersant, rheology controller or anionic surfactant having one or more acidic functional groups) to the composition in an amount sufficient for maintaining the pH of the composition to 4-7 (e.g. 0.5-5.0wt.% based on the whole amount of the composition).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-78001

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	PPR		C 0 9 D 5/00	PPR
	PPU			PPU
7/14	PSN		7/14	PSN

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-309310

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(31) 優先権主張番号 3 4 5 0 8 7

(32) 優先日 1994年11月28日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592249636

ビーエーエスエフ、コーポレーション  
BASF CORP.

アメリカ合衆国ニュージャージー州、マウ  
ント、オリーブ、コンティネンタル、ドラ  
イブ、ノース、3000

(72) 発明者 チャールズ、エフ. ウィリアムズ

アメリカ合衆国ミシガン州、グランド、ヘ  
イブン、ワンハンドレットシックスティ  
ース、アベニュー、15602

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 流動性粉体スラリーコーティング組成物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 粉体スラリーコーティング組成物における気泡を減少または除去する方法の提供。

【解決手段】 本発明の方法は、粉体スラリーコーティング組成物を形成させ、かつ水溶性酸または酸官能基を有する水溶性化合物を加えて、スラリーのpHを4~7に調整する工程を含んでいる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 下記の工程を含んでなることを特徴とする、粉体スラリー組成物の気泡を減少させる方法。

- a) 粉体スラリーコーティング組成物を形成させ、
- b) 酸官能基を有する水溶性化合物を粉体スラリーコーティング組成物に、4～7のpHを保持するのに十分な量で加える。

【請求項 2】 粉体コーティングの平均粒子サイズを3～5ミクロンに減少させ、最大粒子サイズを10ミクロンとした後、粉体スラリー組成物を形成させる工程をも含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 酸官能基を有する水溶性化合物を添加する工程が、増粘剤、分散剤、湿潤剤、および水溶性の希酸からなる群から選択される化合物を包含する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 粉体スラリーコーティング組成物を形成させる工程 (a) が、乳化重合によって得られる樹脂および懸濁重合によって得られる樹脂からなる群から選択される酸官能性樹脂を含有する粉体コーティングを水に加えることを含む、請求項 1、2 または 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 粉体スラリーコーティング組成物を形成させる工程が、唯一の界面活性剤としてノニオン性界面活性剤を水に添加することを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 粉体スラリーコーティング組成物を形成させる工程 (a) が、スラリーへの水溶性の酸官能性樹脂の配合を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】 粉体スラリーコーティング組成物に、レオロジー制御剤、分散剤、増粘剤および湿潤剤からなる群から選択される少なくとも 1 種類の添加剤を加える工程をも含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】 酸官能基を有する化合物または水溶性酸を、総スラリー組成物重量に対して 0.5～5.0 重量%の量で加える、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】 粉体コーティング組成物を、総コーティング組成物重量に対して 40 重量%までの量で加える、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】 界面活性剤、水および粉末コーティング組成物を組み合わせることによって形成される粉末スラリーコーティング組成物において、界面活性剤を総スラリー組成物重量に対して 0.05～4.0 重量%の量で加える、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】 発明の背景**

本発明は、粉末スラリーコーティング組成物に関する。更に詳細には、本発明は、粉体スラリーコーティング組成物中の発泡を減少させ、滑らかな流動性粉体スラリー

コーティング組成物を形成させる方法に関する。

【0002】 自動車への粉体スラリーコーティング組成物の使用は、特に興味深い。これらのコーティングが望ましいが、これらのスラリーは粉体コーティングを用いて、VOC 含量が遥かに低い液体コーティングの良好な適用特性を提供するからである。当業界では、環境規制に合う VOC 含量の低いコーティングが望まれている。現在では、様々な基剤および透明なコーティング組成物が、自動車に適用するための粉体スラリーコーティングとして用いる目的で開発されている。

【0003】 粉体スラリーコーティング組成物を処方する際にしばしば起きる問題は、粉体コーティングを水と組み合わせてスラリーを形成させるときに起きる粉体スラリーの発泡である。発泡の原因は、スラリーに用いられるポリマー樹脂または樹脂類の形成法、スラリーに用いられるポリマー状樹脂の処方、またはスラリーに用いられる粉体コーティングの粉体粒度に関連していた。発泡の原因は、水と粉体コーティングに用いる樹脂との間の水素結合に関連していると考えられている。ある種の樹脂処方では、一層大きな水素結合を生じやすい。例えばヒドロキシル官能基を含み、酸官能基は持たない一つのアクリル酸樹脂では、発泡したスラリーを生じたが、酸官能基を含むこと以外は同一のアクリル酸樹脂は発泡しなかった。

【0004】 気泡は、真空や他の機械的手段によって取り除くことはできない。気泡形成を真空によって除去しようとすると、気泡の形成が一層ひどくなる。また、消泡剤を使用しても、発泡は減少しない。

【0005】 従って、本発明は、スラリー組成物において気泡形成を減少または排除することにより滑らかな粉体スラリーコーティング処方物を形成させる方法に関する。

**【0006】 発明の要約**

下記の工程を含んでなることを特徴とする、粉体スラリー組成物中の気泡を減少させあるいは除去する方法。

- a) 粉体スラリーコーティング組成物を形成させ、
- b) 水溶性の酸および酸官能基を有する水溶性化合物からなる群が選ばれた化合物を粉体スラリーコーティング組成物に加える。

**【0007】 発明の詳細な説明**

本発明は、粉体スラリーコーティング組成物における気泡形成を大幅に減少または排除する方法である。この方法は、最初に粉体スラリーコーティング組成物を形成させた後、水溶性酸または酸官能基を有する他の水溶性化合物を粉体スラリーコーティング組成物に添加して、起泡形成を減少させる工程を含んでいる。

【0008】 粉体スラリーは、粉体コーティング組成物を水および界面活性剤と組み合わせることによって形成される。粉体コーティング組成物は、任意の適当なポリマー状樹脂を含んでもよい。これらの樹脂としては、ア

クリル酸樹脂、エポキシ樹脂、アミン改質樹脂、フェノール性樹脂、飽和および不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ブロックされたイソシアネート樹脂、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の目的にとって、気泡減少法は、ヒドロキシル、カルボキシル、イソシアネート、エポキシ、アミンまたは酸無水物、またはそれらの混合物である反応性官能基を有するアクリル酸コポリマー樹脂を含むスラリーコーティングに特に有用であった。

【0009】また、グリシジル基含有モノマー0.5～50重量%と、二塩基性酸、多塩基性酸および酸無水物からなる群から選択される少なくとも1員とを含んでなる組成物も好ましい。

【0010】また、カルボキシル官能性ポリエステル樹脂も、本発明の目的に好ましい。

【0011】粉体スラリーを形成するため、粉体コーティングを上記コポリマーから調製した樹脂から調製し、シートとして押し出す。シートを冷却した後、粗砕機(kibbler)にかけてコーティングのフレークを生成させる。このフレークを、1993年11月9日出願の米国特許出願番号第08/149,425号明細書に教示されているように、ハンマーミルによる微粉碎、風力分級(ACM)による微粉碎またはジェットミルによる微粉碎などの当該技術分野で知られている任意の適当な手段によって所望な粒度に微粉碎する。なお、この米国特許出願明細書の内容をその開示の一部として本明細書に引用するものとする。一つの態様では、平均粒度が3～5ミクロンであり、最大粒度が10ミクロンである粉体コーティングが、粉体スラリーに包含される。

【0012】本発明の方法では、粉体コーティング組成物を、総コーティング組成物重量に対して40重量%までの量で、一般的には5.0%～40.0重量%の量で、加える。

【0013】スラリーを、微粉碎した粉体コーティングから、この粉体、界面活性剤および水を組み合わせることによって形成させる。界面活性剤を加えて、水の界面張力を減少させ、最適な粒子の濡れを生じさせる。好適な界面活性剤の一例は、Tergitol RTMN-6 (Union Carbide 社製、米国ニューヨーク州、ニューヨーク)である。この界面活性剤は、好ましくは総スラリーコーティング重量に対して0.05～4.0重量%の量で含まれる。

【0014】粉体コーティングを水に加えた後、分散剤を加えて、湿潤粉体が凝集しないようにする。適当な分散剤としては、アニオン性のアクリルポリマー状分散剤、例えばTamoIR731またはTamoIR850 (Rohm and Haas 社(米国ペンシルバニア州フィラデルフィア)の商標)が挙げられる。分散剤は、総スラリーコーティング重量に対して0.5～10.0重量%の量で加えられる。

【0015】含まれる任意の界面活性剤がノニオン性であることが望まれる場合には、酸官能性樹脂(例えば、乳化重合または懸濁重合によって得られるもの)のような他の物質も、スラリー中に含まれていてもよい。

【0016】上記成分を混合するとき、粉体スラリーの製造のこの段階で気泡形成が起きる。消泡剤を加えても、効果的に全ての気泡形成を減少させる訳ではない。消泡剤は、通常は発泡を約50%まで減少させる。気泡形成をできるだけ少なくする他の試み、例えば真空の適用、は、気泡形成を増加させる。

【0017】水溶性酸または酸官能基を有する水溶性化合物を加えると、気泡のほとんどまたは総てが除去される。適当な水溶性酸のpHは3より大きく、酢酸および乳酸が挙げられるが、これらに限定されない。酸官能基を有する適当な水溶性化合物としては、酸官能基を有するアニオン性界面活性剤、増粘剤、レオロジー調整剤および分散剤が挙げられる。好ましい態様では、酸官能基を有する水溶性化合物は、Rohm and Haas 社製Acrysol RASE-60のような酸官能性増粘剤によって供給される。水溶性酸または酸官能基を有する化合物を十分な量で加えて、スラリー組成物のpHを4～7とする。好ましくは、酸または酸官能基を有する化合物を、総スラリー組成物重量に対して0.5～5.0重量%の量で加える。

【0018】酸または酸官能基を有する水溶性化合物をコーティング組成物に加えるときには、カチオン性増粘剤は増粘を促進するにはアミンを添加する必要があるため、ノニオン性増粘剤を用いる必要がある。本発明の場合には、アミンを添加するとスラリー混合物が凝固するので、有害である。

【0019】酸イオンは、樹脂上のヒドロキシル基と相互作用して、樹脂と水との間の水素結合を崩壊させるので、スラリーの発泡は、スラリーに酸を添加することによって減少すると仮定されている。

【0020】本発明の方法は、スラリーコーティング組成物に他の適当な添加剤の添加を包含してもよい。これらの添加剤としては、追加のレオロジー制御剤、分散剤、増粘剤、および湿潤剤が挙げられる。

【0021】本発明を、下記の非制限的例によって更に説明する。

【0022】

【実施例】

例1A～1D

酸添加剤を有するアクリル酸粉体スラリーの調製  
コーティング組成物1A～1Dを、下記に示す成分および量から調製した。総ての量は、総スラリーコーティング組成物重量に対する重量%である。

【0023】

【表1】

処 方 物	A	B	C	D
脱イオン水	57.84	58.0	56.0	57.50
ヒドロキシル官能性アクリル酸 粉体コーティング <sup>1</sup>	38.68	39.0	37.0	38.18
分散剤 <sup>2</sup>	1.14	2.1	0.77	0.50
界面活性剤 <sup>3</sup>	0.52	0.3	0.31	0.10
酸官能性増粘剤 <sup>4</sup>	1.00	1.03	2.1	2.5
消泡剤 <sup>5</sup>	0.60	0.33	0.20	---
ジエチルエタノールアミン	0.94	0.78	---	---
ノニオン性増粘剤	---	---	2.7	1.22
プロピレングリコール	---	---	0.5	---

<sup>1</sup> Joncryl 587、酸官能基のないアクリル酸、J. C. Johnson and Son 社（米国ウィスコンシン州ラシーン、53403）製。

<sup>2</sup> Tamol<sup>R</sup> 731、Rohm and Haas 社（米国ペンシルバニア州フィラデルフィア19105）製。

<sup>3</sup> Tergitol<sup>R</sup> TMN-6、Union Carbide 社（ニューヨーク州ニューヨーク）製。

<sup>4</sup> Acrysol<sup>R</sup> ASE-60、pH約3.5、Rohm and Haas 社（米国ペンシルバニア州フィラデルフィア19105）製。

<sup>5</sup> 消泡剤。

#### 【0024】例1A

水および界面活性剤を組み合わせた。次に平均粒子サイズが3～5ミクロンであり最大粒子サイズが10ミクロンの粉体コーティングを、二段階で水に加えた。次に、分散剤を混合物に加えた。混合物は、発泡を示した。酸官能性増粘剤を加えたところ、発泡が減少した。ジエチルエタノールアミンを加えると、添加の後に混合物が発泡し、濃厚になり、かつふくらんだ。発泡は、消泡剤によって適度には減少しなかった。真空にすると、発泡が増加した。

#### 【0025】例1B

成分を例1Aと同様に組み合わせ、酸官能性増粘剤を混合物に加えた。結果は、滑らかな混合物であった。増

粘剤を添加した後に、アミンを加えた。アミンを添加すると、ふくらみ(puffiness)が増加した。

#### 【0026】例1C

成分を1Aに記載したように組み合わせた。ノニオン性増粘剤を、系において使用した。アミンは加えなかった。酸官能性増粘剤を加えると、滑らかな流動性混合物が得られるようになるまで発泡が減少した。凝固は見られなかった。

#### 【0027】例1D

混合物は、スラリー形成の後に発泡を示した。ASE-60の添加により、発泡の減少という所望の効果が得られた。